

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-246951

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-246951 ]

出 願 人

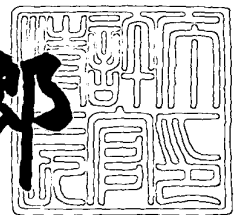
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 6月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049731

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03706

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/795

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式  
式会社内

【氏名】 吉田 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式  
式会社内

【氏名】 白倉 幸夫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式  
式会社内

【氏名】 気賀沢 忠宏

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田 1 - 1 2 - 5 2

【氏名】 岡本 正巳

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機フィラーと、ポリエーテルイミドと、ポリエチレンナフタレートとを構成単位に含む重合体とを含有するポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 前記重合体を構成するポリエチレンナフタレートの重合比が 1 ～ 1 0 0 m o l % である請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 前記重合体が、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとを共重合成分に含む共重合体である請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 前記ポリエーテルイミドの含有比が、前記無機フィラー 1 0 0 質量部に対して 5 0 ～ 2 0 0 質量部である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 前記無機フィラーの含有量が 0 . 5 ～ 3 0 質量 % である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】 前記無機フィラーが、有機化剤によって有機化された膨潤性層状珪酸塩である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機フィラー含有のポリエステル樹脂組成物に関し、詳しくは、ポリエチレンナフタレートとを構成単位として含むポリエステル樹脂に無機フィラーを分散してなるポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略記することがある。）やポリブチレンテレフタレート（PBT）に代表される熱可塑性ポリエステルは、優れた耐熱性や加工性などを有しているため、成形品、フィルム、繊維など様々

な用途に用いられている。

【 0 0 0 3 】

力学的強度（機械的特性）や耐熱性の更なる向上を図る観点から、熱可塑性ポリエステルにガラス繊維や炭素繊維などの繊維状強化材や、炭酸カルシウム、粘土鉱物、雲母などの無機質材料を加えて混合、混練し強化した樹脂組成物も広く知られている。しかし、無機質材料の場合、単に混合、混練するのみでは微細粒子となり難く均一に分散できないため、力学的強度や耐熱性を十分に確保し得ない課題があった。特開平 6 - 5 6 9 7 5 号公報では、PET-PEN 共重合体樹脂にカオリン、タルク等を分散してなる組成物が開示されているが、この場合においても同様である。殊に、耐熱性が充分でない場合には、高温加工時にポリエステル自身が加水分解してしまい、実質的に外観、物性の良好な成形品やフィルムを得ることはできない。また、力学的強度や耐熱性を高めるために、無機質材料を多量に添加しようとする、比重の増加や加工性の低下を招来してしまう。

【 0 0 0 4 】

近年、上記の問題を解消する技術として、ポリエステル樹脂中に層状珪酸塩を分子レベルで分散させることによって、少量の無機質材料で耐熱性や機械的特性を向上させた複合材料が種々提案されている。例えば、特開昭 6 2 - 7 4 9 5 7 号公報では、ポリアミド中に層状粘土鉱物を均一に分散させた強度、剛性、耐熱性に優れた複合材料が開示されている。確かに、少量の層状粘土鉱物でも機械的特性や耐熱性を大幅に向上できるが、ポリエステルの場合には、同公報記載の方法によって、ポリアミドと同様に層状粘土鉱物が均一に分散された複合体を得ることはできない。これに鑑み、特開平 3 - 6 2 8 4 6 号公報に記載されているように相溶化剤の添加により層状粘土鉱物の分散性を改良する技術も開示されているが、機械的特性や耐熱性の向上効果は小さく、靱性の低下が大きい成形品しか得られない。

【 0 0 0 5 】

また、特開平 8 - 5 3 5 7 2 号公報では、非反応性の化合物を層間に有する層状珪酸塩をポリマー中に分散させた樹脂組成物が開示されている。しかし、マトリクスにポリエステル樹脂を用いた場合には、成形加工時の温度が高いために容

易に加水分解し易く、外観、物性の良好な成形品、フィルムなどを得ることはできない。

## 【 0 0 0 6 】

特開平 1 1 - 1 3 0 9 5 1 号公報では、ホスホニウム塩で有機化した層状珪酸塩を含むポリエステル複合材料が開示され、機械的特性や耐熱性を良化できるとされている。確かに、有機化剤そのものの熱分解による着色等を防止して色調を良好とすると共に強度や耐熱性のある程度向上させ得るものの、有機化剤の有機カチオンの存在によって熱時（成形時）のポリエステル樹脂の加水分解が促進されるため、複合材料の機械的特性や耐熱性が低下し、結果的に実用に耐える成形品やフィルムを得ることはできない。

## 【 0 0 0 7 】

特開平 1 1 - 1 6 0 5 号公報でも、有機ホスホニウムイオンを層間にイオン結合させることで層状珪酸塩をポリエステル樹脂中に高分散させることができ、強度、剛性、耐熱性等に優れた成形品とし得る旨が開示されているが、上記と同様に熱時の加水分解を抑止することはできない。また、特開 2 0 0 0 - 5 3 8 4 7 、特開 2 0 0 0 - 3 2 7 8 0 5 に記載の組成物や樹脂フィルムにおいても、熱時の耐加水分解性の点で問題があった。

## 【 0 0 0 8 】

また更に、特開 2 0 0 1 - 3 2 3 1 4 3、特開 2 0 0 1 - 3 2 3 1 4 4、特開 2 0 0 1 - 3 2 3 1 4 5、特開 2 0 0 1 - 3 2 9 1 5 0 の各公報では、ポリエステル樹脂組成物の機械的特性や熱時の熱安定性を向上させ、物性バランスを良化する技術が提案されている。しかしながら、いずれにおいても工程が煩雑であったり、層状化合物をポリエーテル化合物で表面処理する工程を要する点で、生産性に劣る問題があった。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上のように、ポリエステル樹脂中に層状珪酸塩などの無機質材料を均一に分散させてなり、外観等のほか、特に高強度（力学的強度）でかつ成形時（熱時）であっても加水分解を起こすことのない耐熱性を備えたポリエステル樹脂組成物

は、未だ提供されていないのが現状である。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記に鑑み成されたものであり、ナノオーダーの無機フィラーが高度に分散されて構成され、特に高強度で成形加工時における加水分解を伴わない耐熱性を備え、更に低ヘイズで高い透明性、寸度安定性、酸素バリア性をも有するポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

< 1 > 無機フィラーと、ポリエーテルイミド（以下、「PEI」と略記することがある）と、ポリエチレンナフタレート（以下、「PEN」と略記することがある）を構成単位に含む重合体とを含有するポリエステル樹脂組成物である。

< 2 > 前記重合体を構成するポリエチレンナフタレートの重合比が 1 ～ 1 0 0 m o l % である前記< 1 >に記載のポリエステル樹脂組成物である。

【 0 0 1 2 】

< 3 > 前記重合体が、ポリエチレンテレフタレート（PET）とポリエチレンナフタレート（PEN）とを共重合成分に含む共重合体である前記< 1 >又は< 2 >に記載のポリエステル樹脂組成物である。

< 4 > 前記ポリエーテルイミドの含有比が、前記無機フィラー 1 0 0 質量部に対して 5 0 ～ 2 0 0 質量部である前記< 1 >～< 3 >のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物である。

【 0 0 1 3 】

< 5 > 前記無機フィラーの含有量が 0 . 5 ～ 3 0 質量%である前記< 1 >～< 4 >のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物である。

< 6 > 前記無機フィラーが、有機化剤によって有機化された膨潤性層状珪酸塩である前記< 1 >～< 5 >のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物である。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル樹脂組成物においては、無機フィラー及び樹脂成分と共に分散助剤としてポリエーテルイミド（P E I）を含有することを特徴とする。以下、本発明のポリエステル樹脂組成物について詳述する。

## 【 0 0 1 5 】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、無機フィラーと、ポリエーテルイミド（P E I）と、ポリエチレンナフタレート（P E N）を構成単位に含む重合体と、を含んで構成され、更に他の成分を含有していてもよい。

## 【 0 0 1 6 】

## 〔 P E N を構成単位に含む重合体 〕

本発明のポリエステル樹脂組成物は、少なくともポリエチレンナフタレート（P E N）を構成単位に含んでなる重合体を含有する。この重合体は、P E Nのみからなる単独重合体であってもよいし、P E Nと共に他のポリエステル樹脂やモノマーを共重合してなる共重合体であってもよい。

## 【 0 0 1 7 】

共重合には、ジカルボン酸成分やグリコール成分が用いられる。前記ジカルボン酸成分としては、2，6-ナフタレンジカルボン酸を主たる成分とするが、その一部（通常、全酸成分の15モル%以下）を、例えば、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、1，5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4，4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、3，5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、グリコール酸、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸などの二官能性酸の1種若しくは2種以上で置き換えることができる。

## 【 0 0 1 8 】

また、前記グリコール成分としては、エチレングリコールを主たる成分とするが、その一部（通常、全グリコール成分の30モル%以下）を、例えば、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ （ここで、 $n$ は3～10の整数を表す。）で表されるポリエチレングリコール、イソブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1，4-シク



ロヘキサンジオール、2, 2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、ヒドロキノン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジオキシ化合物の1種若しくは2種以上で置き換えることができる。

## 【0019】

該重合体としてはPET-PEN共重合体が好ましく、特に2, 6-ナフタレンジカルボン酸とテレフタル酸とを用いてなるPET-PEN共重合体が好ましい。尚、これらの共重合体には本発明の効果を妨げない範囲で更に他の構成単位が共重合されていてもよい。

## 【0020】

上記のPET-PEN共重合体は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸若しくはそのエステル誘導体およびナフタレン-2, 6-ジカルボン酸若しくはそのエステル誘導体と、エチレングリコール若しくはそのエステル誘導体との縮合反応によって得られる重合体である。このときのナフタレン-2, 6-ジカルボン酸若しくはそのエステル誘導体の含有率としては、1mol%以上が好ましく、5mol%以上がより好ましい。なお、PEN比が100%となる範囲で適宜調整することができる。

## 【0021】

また、上記の共重合体には、アミド基、スルホン酸基などの極性基が含まれていてもよい。

## 【0022】

前記重合体中において、該重合体（若しくは共重合体）を構成するPENの重合比としては、1～100mol%とするのが好ましく、5～100mol%がより好ましい。前記PENの重合比が1mol%未満であると、後述するPEIとの相溶性が低下し、無機フィラーの分散性が低下したり、結果的に強度や成形性を損なうことがある。

## 【0023】

## [無機フィラー]

本発明のポリエステル樹脂組成物には、前記重合体（若しくは共重合体）と共に無機フィラーを含有する。この無機フィラーを含有することによって、ポリエ

ステル樹脂組成物からなる成形品やフィルム等の強度、耐熱性を更に向上させることができる。

## 【0024】

前記無機フィラーとしては、特に膨潤性層状珪酸塩が好適である。膨潤性層状珪酸塩であればいずれのものでもよく、公知のものの中から適宜選択することができる。前記膨潤性層状珪酸塩としては、例えば、天然若しくは合成のヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、ハイデライト、モンモリロナイト、ノントライト、ベントナイト等のスメクタイト属粘土鉱物や、Na型テトラシリシクフッ素雲母、Li型テトラシリシクフッ素雲母、Na型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性雲母属粘土鉱物、またはバーミキュライト、あるいはこれらの二種以上の混合物が挙げられる。

## 【0025】

具体的には、市販品として、ラポナイトXLG（ラポート社製（英国）、合成ヘクトライト類似物）、ラポナイトRD（ラポート社製（英国）、合成ヘクトライト類似物）、サーマビス（ヘンケル社製（独国）、合成ヘクトライト類似物）、スメクトンSA-1（クニミネ工業（株）製、サポナイト類似物）、ベンゲル（豊順洋行（株）製、天然モンモリロナイト）、クニピアF（クニミネ工業（株）製、天然モンモリロナイト）、ビーガム（バンダービルト社製（米国）、天然ヘクトライト）、ダイモナイト（トピー工業（株）製、合成膨潤性雲母）、ソマシフ（コープケミカル（株）製、合成膨潤性雲母）、SWN（コープケミカル（株）製、合成スメクタイト）、SWF（コープケミカル（株）製、合成スメクタイト）、等が挙げられる。

## 【0026】

上記した「膨潤性」とは、層状珪酸塩の結晶層間に水やアルコール、エーテル等の溶媒が侵入したときに膨潤する性質をいう。

## 【0027】

本発明においては、前記膨潤性層状珪酸塩を有機化剤によって有機化した状態で含有することが好ましい。無機成分である層状珪酸塩の層間無機イオンを有機イオンで置換することによって、樹脂成分、特に後述のPEIとの相溶性を高め

ることができる。

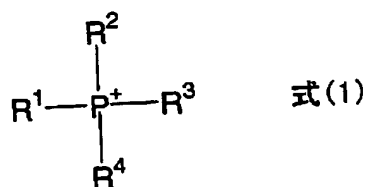
【0028】

前記有機化剤としては、有機オニウムイオンが好ましく、該有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオンが好適に挙げられる。これらの中でも、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンが好ましく、耐熱性の点で、ホスホニウムイオンが特に好ましい。

【0029】

前記ホスホニウムイオンとしては、下記式(1)で表されるものが好ましい。

【化1】



【0030】

前記式(1)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシル基、フェニル基、エポキシ基を含む炭化水素基からなる群より選択される基を表す。前記アルキル基及びフェニル基は、各々の水素原子の一部がハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシル基、 $-\text{COOR}$ 〔Rは炭素数1～5のアルキル基を表す。〕からなる群より選択される基によって置換されていてもよい。

【0031】

前記式(1)で表されるホスホニウムイオンの具体例としては、テトラエチルホスホニウム、トリエチルベンジルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサドデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフ

フェニルホスホニウム、ジフェニルジオクチルホスホニウム、トリフェニルオクタデシルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウムなどのイオンが挙げられる。中でも、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウムなどのイオンが特に好ましい。

#### 【0032】

膨潤性層状珪酸塩を有機化する方法としては、膨潤性層状珪酸塩を溶媒中に分散した後、これに前記式（1）で表されるホスホニウムイオンを混合し、珪酸塩の結晶層間に存在するカチオン（Na、Li等）の一部または全部とホスホニウムイオンとのイオン交換により有機化する方法が挙げられ、その製法については特に限定されるものではない。この場合、前記溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどが用いられる。

#### 【0033】

前記無機フィラー（特に、有機化された膨潤性層状珪酸塩）の含有量としては、ポリエステル樹脂組成物の全質量に対して、0.5～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。前記含有量が、0.5質量%未満であると、無機フィラー併用による補強効果が十分に得られないことがあり、30質量%を超えると、無機フィラーの分散性、透明性の低下を招来したり、ポリエステル樹脂組成物により作製された成形品やフィルムが脆くなることがある。

#### 【0034】

##### [ポリエーテルイミド]

本発明のポリエステル樹脂組成物においては、上記の無機フィラーの分散助剤およびポリエステルの加水分解抑制剤としてポリエーテルイミド（PEI）を含有する。

#### 【0035】

上記のように、無機フィラーが有機化された状態で含有されると、成形時（熱時）にその有機カチオンの作用を受けて、前記ポリエチレンナフタレートを構成単位に含む重合体の加水分解を助長する一因となり、耐熱性を低下させてしまう

。本発明においては、特にPEIを無機フィラーと共に併用することによって、無機フィラーの有機カチオンが前記重合体と直接接触するのを回避でき、しかも有機カチオンとPEIとは相溶性を示すため、無機フィラーの分散性をも確保することができる。これにより、無機フィラーの分散性を高めると同時に、ポリエステル樹脂組成物の耐熱性を大幅に向上させることができる。

#### 【0036】

ポリエーテルイミド（PEI）は、エーテル基とイミド基とを有する繰り返し単位で構成された非結晶性熱可塑性樹脂である。具体的には、市販品としてウルテム（ジェネラルエレクトリック社製／米国）等が挙げられる。

#### 【0037】

前記ポリエーテルイミドの含有比としては、前記無機フィラー100質量部に対して50～200質量部が好ましく、75～150質量部がより好ましい。前記含有比が50質量部未満であると、無機フィラーの分散性や耐熱性（耐加水分解性）の向上などの本発明の効果を十分に奏し得ないことがあり、200質量部を超えると、PEIによる着色が生じてしまうことがある。

#### 【0038】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、まずポリエーテルイミド（PEI）と無機フィラーとを熔融混練によって混合し、得られた混合物とPENを構成単位に含む重合体及び必要に応じて他の添加剤とを熔融混練することによって製造することができる。熔融混練に使用できる混練機としては、特に制限はなく、例えば、二軸スクリュ押出機、二軸ロータ型連続混練機、回転円盤と固定円盤との間で混練を行なう石臼型連続混練機（KCK）、バンバリーミキサー、ロールミル等が挙げられる。

#### 【0039】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、その特性、効果を損なわない範囲で他の添加剤として、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等の耐熱性付与剤などを添加することができる。

#### 【0040】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、成形品、光学材料用フィルム、磁気材料

用支持体、画像形成材料用支持体などの用途に好適に用いることができる。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】

(実施例1)

膨潤性層状珪酸塩としてSWN（コープケミカル（株）製、合成スメクタイト）5kgを用意し、これを水-メタノール混合溶媒50lに加えて分散した後、トリメチルヘキサデシルホスホニウム5kgを混合して攪拌し、トリメチルヘキサデシルホスホニウムイオンで有機化処理が施された有機化膨潤性層状珪酸塩を得た。

また、ポリエーテルイミドとして、ウルテム1000（ジェネラルエレクトリック社製／米国）を準備した。

【0043】

更に、テレフタル酸12.05kgおよびジメチル-2,6-ナフタレンジカルボン酸1.68kgを重合用酸成分とし、これらにエチレングリコール9.84kgを加えて重縮合させることによって、PET-PEN共重合体〔PET/PEN共重合比〔mol%〕=90/10〕を得た。

【0044】

次に、ポリエーテルイミド（PEI）と上記より得た有機化膨潤性層状珪酸塩とを1:1の割合で二軸スクリュ押出機（TEM-37、東芝機械（株）製）に投入して熔融混練し、PEIおよび有機化膨潤性層状珪酸塩の混合物を得た。熔融混練は、スクリュ回転数500rpm、温度300℃にて行なった。

【0045】

引き続き、得られたPEIおよび有機化膨潤性層状珪酸塩の混合物と上記より得たPET-PEN共重合体とを、PET-PEN共重合体/PEI/有機化膨潤性層状珪酸塩=90/5/5の割合となるように二軸スクリュ押出機（TEM-37、東芝機械（株）製）に投入して熔融混練し、本発明のポリエステル樹脂

組成物を得た。溶融混練は、スクリュ回転数500rpm、温度250℃にて行なった。

【0046】

(実施例2～6)

実施例1において、PET-PEN共重合体におけるPET/PENの比、並びにPET-PEN共重合体/PEI/有機化膨潤性層状珪酸塩の比をそれぞれ下記表1に示す比に代えたこと以外、実施例1と同様にして、ポリエステル樹脂組成物を得た。

【0047】

(比較例1)

実施例1で得たPET-PEN共重合体に代えて、ポリエチレンテレフタレート(PET)を準備した。そして、PETのみ(PET/PEI/有機化膨潤性層状珪酸塩=100/0/0)を二軸スクリュ押出機(TEM-37、東芝機械(株)製)に投入して溶融混練し、比較のポリエステル樹脂組成物を得た。溶融混練は、スクリュ回転数500rpm、温度250℃にて行なった。尚、PETは常法により得た。

【0048】

(比較例2)

実施例1と同様にしてPET-PEN共重合体を得、比較例1で用いたPETに代えて、得られたPET-PEN共重合体を用いたこと以外、比較例1と同様にして、比較のポリエステル樹脂組成物を得た。

【0049】

(比較例3)

実施例1で得たPET-PEN共重合体に代えて、ポリエチレンテレフタレート(PET)を用いたこと以外、実施例1と同様にして、比較のポリエステル樹脂組成物を得た。尚、PETは比較例1と同様に常法により得た。

【0050】

(比較例4)

実施例1と同様にして有機化膨潤性層状珪酸塩を得ると共に、実施例1で得た

PET-PEN共重合体に代えて、ポリエチレンテレフタレート（PET）を準備した。そして、得られた有機化膨潤性層状珪酸塩とPETとを、PET/PEI/有機化膨潤性層状珪酸塩=95/0/5の割合となるように二軸スクリュ押出機（TEM-37、東芝機械（株）製）に投入して熔融混練し、比較のポリエステル樹脂組成物を得た。熔融混練は、スクリュ回転数500rpm、温度250℃にて行なった。尚、PETは常法により得た。

【0051】

（比較例5）

実施例1と同様にして、PET-PEN共重合体を得、比較例4で用いたPETに代えて、得られたPET-PEN共重合体を用いたこと以外、比較例4と同様にして、比較のポリエステル樹脂組成物を得た。

【0052】

－評価－

上記より得た本発明および比較のポリエステル樹脂組成物を用いて、下記評価を行なった。評価した結果を下記表1に示す。

（1）分散状態の評価

広角X線回折による層状珪酸塩の（001）面の回折ピークを測定すると共に、さらに透過型電子顕微鏡を用いて目視によりその分散状態を観察した。これら測定、観察結果をもとに下記基準に基づいて評価した。

〔基準〕

- ◎：回折ピークはなく、凝集粒子も認められなかった。
- ：回折ピークはなく、認められた凝集粒子は5%以下であった。
- △：回折ピークはなく、認められた凝集粒子は30%未満であった。
- ×：回折ピークがあり、認められた凝集粒子は30%以上であった。

【0053】

（2）弾性率

各ポリエステル樹脂組成物から厚み1mm、幅10mmの試験片を作成し、引張り試験器（東洋精機製作所（株）製）を用いて引張り試験を行ない、その結果をもとに各々の弾性率を求め、比較例1及び2で得た各ポリエステル樹脂組成



物よりなる前記試験片（本評価において「非強化樹脂片」と称する。）の弾性率に対する弾性の向上割合（％）を評価の指標とした。評価基準は下記の通りである。

[基準]

◎：非強化樹脂片に対する向上割合が50％以上であった。

○：非強化樹脂片に対する向上割合が20％以上50％未満であった。

△：非強化樹脂片に対する向上割合が5％以上20％未満であった。

×：非強化樹脂片に対する向上割合が5％未満、若しくは向上せず低下してしまった。

【0054】

(3) 酸素バリア性

酸素透過度を測定装置OX-TRAN10/50A（Moccon社製）により測定し、比較例1及び2で得た各ポリエステル樹脂組成物（本評価において「非強化樹脂」と称する。）に対する酸素透過度の程度を評価の指標とした。評価基準は下記の通りである。

[基準]

◎：非強化樹脂に対し、1/10以下であった。

○：非強化樹脂に対し、1/10を超えるが1/5以下であった。

△：非強化樹脂に対し、1/5を超えるが1/2以下であった。

×：非強化樹脂に対し、1/2を超えていた。

【0055】

(4) 平均分子量

実施例及び比較例で得られた各ポリエステル樹脂組成物から有機化膨潤性層状珪酸塩を分離除去し、GPCを用いて樹脂分の分子量分布を測定して数平均分子量を求め、比較例1及び2で得た各ポリエステル樹脂組成物（本評価において「非強化樹脂」と称する。）に対する比（％）を評価の指標とした。評価基準は下記の通りである。

[基準]

◎：非強化樹脂に対し、95％以上であった。

○：非強化樹脂に対し、90%以上95%未満であった。

△：非強化樹脂に対し、70%以上90%未満であった。

×：非強化樹脂に対し、70%未満であった。

【0056】

#### (5) 透明性

各ポリエステル樹脂組成物から厚み0.5mmのシートを作成し、光透過率を濁度計NDH-1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定し、比較例1及び2で得た各ポリエステル樹脂組成物よりなる前記シート（本評価において「非強化樹脂シート」と称する。）に対する比（%）を評価の指標とした。評価基準は下記の通りである。

#### [基準]

◎：非強化樹脂シートに対し、95%以上であった。

○：非強化樹脂シートに対し、90%以上95%未満であった。

△：非強化樹脂シートに対し、70%以上90%未満であった。

×：非強化樹脂シートに対し、70%未満であった。

【0057】

【表 1】

	重合体 <sup>(*)1</sup>				評 価				
	PET/PEN比 [%]	重合体/PEI/無機フイラー <sup>(*)2</sup>			分散 状態	引っ張り 弾性率	酸素 バリア性	平均 分子量	透明性
		含有量 [部]	PEI [部]	無機フイラー [部]					
実施例1	90/10	90	5	5	○	○	○	○	○
実施例2	50/50	90	5	5	○	○	○	○	◎
実施例3	0/100	90	5	5	◎	○	○	○	◎
実施例4	90/10	85	10	5	◎	○	○	◎	○
実施例5	90/10	94	1	5	△	△	△	△	△
実施例6	90/10	60	20	20	○	◎	◎	○	○
比較例1	100/0	100	0	0	-	-	×	-	◎
比較例2	90/10	100	0	0	-	-	×	-	◎
比較例3	100/0	90	5	5	×	×	△	○	×
比較例4	100/0	95	0	5	×	×	△	×	×
比較例5	90/10	95	0	5	×	×	△	×	×

\*1: ポリエチレンナフタレート(PEN)を構成単位に含む重合体

\*2: 有機化膨潤性層状珪酸塩

## 【0058】

上記表1に示すように、層状珪酸塩およびPENを構成単位に含む重合体と共にPEIを併用した本発明のポリエステル樹脂組成物では、層状珪酸塩の分散性に優れており、引っ張り弾性（機械的強度）が向上し、数平均分子量の結果から加水分解も抑えられおり、耐熱性をも同時に向上させることができた。また、酸素バリア性にも優れ、透明性の点でも良好であった。

## 【0059】

一方、層状珪酸塩、PENを構成単位に含む重合体およびPEIを併用しなかった比較のポリエステル樹脂組成物では、層状珪酸塩の分散性に劣っており、強度、耐熱性をはじめとする諸性能を満足することはできなかった。特に、層状珪酸塩を含む系であってもPEIを含有しない場合には、層状珪酸塩の分散性が低く、しかも加水分解を抑止できず耐熱性を確保することはできなかった。比較例3ではPEIを含有するものの、重合体がPENを構成単位に含まないために相溶性が悪く分散性が低下し、これに伴い機械的強度も劣っていた。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、ナノオーダーの無機フィラーが高度に分散されて構成され、特に高強度で成形加工時における加水分解を伴わない耐熱性を備え、更に低ヘイズで高い透明性、寸度安定性、酸素バリア性をも有するポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノオーダーの無機フィラーが高度に分散されて構成され、特に高強度で、かつ成形加工時における加水分解を伴わない耐熱性を備えたポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 無機フィラーと、ポリエーテルイミドと、ポリエチレンナフタレートとを構成単位に含む重合体とを含有するポリエステル樹脂組成物である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社